

essig (2 : 1) umkrystallisiert werden. Hellgelbe verfilzte Nadeln vom Smp. 210°.

4,488 mg Subst. gaben 11,353 mg CO₂ und 1,560 mg H₂O
 2,726 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N₂ (19°, 739 mm)
 C₁₆H₁₀O₃N₂ Ber. C 69,04 H 3,62 N 10,07%
 Gef. „ 68,99 „ 3,89 „ 10,11%

Das Phenylhydrazon (XXII) wird aus 1 g in 40 cm³ heissem Eisessig und 0,4 g Phenylhydrazin in 5 cm³ Eisessig dargestellt. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser scheiden sich 1,1 g prachtvolle rote Nadeln aus. Aus Eisessig umkrystallisiert Smp. 182°.

3,548 mg Subst. gaben 0,494 cm³ N₂ (25°, 741 mm)
 C₂₂H₁₆O₂N₄ Ber. N 15,22 Gef. N 15,52%

Universität Basel, Anstalt für Organische Chemie.

3. Untersuchungen über die Färbevorgänge am Wollhaar

von Robert Haller.

(28. XI. 35.)

Während die Färbevorgänge an der Baumwollfaser weitgehend geklärt sind, und sich auf Grund ausschliesslich physikalischer Einflüsse deuten lassen, sind bis jetzt am Wollhaar noch kaum eingehende Untersuchungen erfolgt, welche sich der Untersuchungsmethoden, welche bei der vegetabilischen Faser zu so schönen Erfolgen geführt haben, bedienen. Der Grund hierzu liegt im Mangel an einem geeigneten Reagenz, das wie das Cupri-tetrammin-hydroxyd oder das Cupri-bis-äthylendiamin-hydroxyd bei der Baumwolle, gestattet, die Aufbauelemente der gefärbten bzw. ungefärbten Faser voneinander zu trennen, ohne sie gleichzeitig chemisch zu verändern und besonders ohne den auf denselben deponierten Farbstoff anzupacken. Schwefelsäure, dann Ätzalkalien, welche wohl imstande sind, die Wollfaser in ihre Elemente — im histologischen Sinne — zu zerlegen, zerstören in den meisten Fällen die jeweiligen Färbungen. Konz. Ammoniak ist zu wenig wirksam, um die Trennung der histologischen Elemente unter dem Mikroskop beobachten zu lassen, da dieses Reagenz zwar die Wollfaser zum Zerfall bringt, aber erst im Verlauf mehrerer Wochen.

Zu der vorliegenden Untersuchung wurde ich unter anderem durch das Studium der *Pauly'schen* Diazoreaktion¹⁾ bei geschädigter Wolle veranlasst. An geschädigter Wolle kann man nämlich durch Behandlung mit sodaalkalischen Lösungen von diazotierter Sulfanilsäure eine ziegelrote Färbung beobachten, welche dem normalen

¹⁾ Technologie der Gespinnstfasern VIII, I. Teil, S. 331 (Berlin).

Wollhaar abgeht. Diese rote Färbung ist durch die Anwesenheit von Tyrosin in der Rindensubstanz der Wollfaser veranlasst und auf Bildung eines roten Azofarbstoffes, mit dem Tyrosin als Kupplungskomponente, zurückzuführen. Das die Epidermis der Wollfaser bildende Keratin A enthält diesen Körper nicht, daher bildet sich der Farbstoff auch nur dann, wenn die Diazolösung Gelegenheit hat, durch Verletzung oder allgemeine Zerstörung der Epidermisschicht zur Tyrosin-haltigen Rindensubstanz zu dringen. Schnittflächen an sich gesunder Wollfaser färben sich daher, infolge Zugänglichkeit der Rindensubstanz, an der Querschnittsoberfläche ebenfalls rot. Dr. *Sieber* hat eine andere Methode zum Nachweis derartiger Wollschäden aufgefunden. Er färbt die zu untersuchende Wolle in Baumwollrot 10B (Ciba)¹⁾ und dann sollen sich die geschädigten Stellen rot färben. Damit hat er wohl, zwar unbewusst, angedeutet, dass offenbar nur die Rindenzellen aufnahmefähig für den Farbstoff sind.

Warum dringt die Diazolösung, welche die diazotierte Sulfanilsäure in molekularer Dispersion enthält, nicht durch die Epidermisschicht durch, um dann beim Eindringen in die Rinde die rote Färbung hervorzurufen? Diese Frage ist unbedingt berechtigt, wenn wir beispielsweise die Färbung der Wollfaser in einer Methylenblaufärbung unter dem Mikroskop untersuchen. Wir sehen hier eine vollkommen homogene Färbung, und wenn unter dem Mikroskop zu einer solchen Faser Natriumhyposulfitlösung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zufließt, so kann man eine von aussen nach innen fortschreitende Entfärbung des Substrates beobachten. In einem bestimmten Stadium der Einwirkung wird man die vollkommen entfärbten Epidermiszellen sehen, darunter aber die noch intensiv blaue Rindenschicht, die erst nach längerer Zeit auch ihrerseits der Entfärbung anheimfällt²⁾. Nun zeigt aber eine Methylenblaulösung ausgesprochen den Charakter einer molekular-dispersen Lösung; unter dem Ultramikroskop wird man das Gesichtsfeld optisch leer finden, bei der Dialyse aus Pergamenthülsen tritt der Farbstoff sehr rasch und ausgiebig ins Aussenwasser und zeigt eine rasche Wanderung beim Diffusionsversuch in Gelatinegallerte. Wie kommt es nun, dass einerseits die molekular-disperse Diazolösung nicht zur Rindensubstanz zu gelangen vermag, während die gleichgeartete Methylenblaulösung dies ungehindert tut? Ein so verschiedenes Verhalten von Substanzen vom gleichen physikalischen Zustand erscheint zweifellos paradox! Man könnte nun angesichts dieses Phänomens die Einwendung machen, dass die diazotierte Sulfanilsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirke, also auf ungenügend gequollene Wolle, während die in Methylenblau gefärbte

¹⁾ Mell. Textilb. 1928, S. 326.

²⁾ Z. ges. Textilind. 19, 403 (1916).

Wolle ihre Pigmentierung bei Siedetemperatur, also auf Fasern im optimalen Quellungszustande erhalten hätte. Nun habe ich, im Hinblick auf diesen berechtigten Einwand, Wollfaser in schwach ammoniakalischem Methylenblau in der Kälte gefärbt und auch so intensive Färbung, also Eindringen des Farbstoffes zur Rindenschicht, erzielt. Das Verhalten gegenüber Natriumhyposulfit war vollkommen mit der warm gefärbten Wolle übereinstimmend.

Ich habe nun versucht, eine Wollfaser ihrem histologischen Aufbau gemäss annähernd zu imitieren, um die osmotischen Verhältnisse gewissermassen am Phantom zu studieren. Eine *Schleicher-Schüll'sche* Dialysierhülse wurde mit einer Gelatinelösung gefüllt, welcher Tyrosin-Natrium inkorporiert wurde. Nach der Gelatinierung des Inhaltes wurde die Hülse in eine Lösung von diazotierter, schwach alkalisch gemachter Sulfanilsäure gestellt. Damit waren die Verhältnisse, unter denen die *Pauly'sche* Diazoreaktion zustande kommt, ungefähr rekonstruiert. Das Pergament der Dialysierhülse stellte die Epidermisschicht der Wolle dar; die im Innern derselben befindliche Tyrosin-haltige Gelatinemasse musste die Stelle der tyrosin-haltigen Rindensubstanz einnehmen. Nach kurzer Zeit schon konnte man die Diffusion der Diazolösung feststellen; die den Wänden der Pergamenthülse benachbarten Gelatineschichten färbten sich rot und nach etwa 10 Stunden war die ganze Gelatinemasse rotgefärbt. Die Lösung der diazotierten Sulfanilsäure ist also unzweifelhaft befähigt, die halbpermeable Wand der Hülse zu durchdringen. Damit ist nun aber das Rätsel des Verhaltens der unverletzten Wollfaser nicht gelöst. Dass die Epidermis auch als halbpermeable Wand anzusehen ist, geht aus dem oben beschriebenen Versuch durch Färbung mit Methylenblau hervor.

Ich habe oben auf das Verhalten von substantiven Farbstoffen in Lösung auf Wolle hingewiesen, wobei ich auf den Nachweis der Wollschädigung nach dem *Sieber'schen* Verfahren aufmerksam gemacht habe. Die von *Sieber* verwendeten substantiven Farbstoffe, Baumwollrot 10B z. B., geben mit Wasser kolloide Lösungen, welche Wolle nur ungenügend färben. Umso auffallender ist es daher, dass Wollfaser sich beispielsweise in Nachtblau, bekanntlich einem hochkolloiden Farbstoff, dessen wässrige Lösungen sich durch Ultrafiltration glatt in disperse Phase und Dispersionsmittel trennen lassen, kräftig angefärbt wird. Die mikroskopische Untersuchung der gefärbten Faser zeigt zwar, dass der Grossteil des Farbstoffes an den Umgrenzungen der Epithelzellen sitzt, doch ist auch deutlich eine Färbung der Rindenschicht festzustellen. Der Farbstoff ist also in irgendeiner Weise, wie steht noch nicht fest, ins Innere der Faser eingedrungen, und es ist dies eines der Rätsel, welches uns die Wollfaser aufgibt; während die molekulardisperse Lösung der diazo-

tierten Sulfanilsäure nicht zur Rindenschicht der normalen Faser zu dringen vermag, ist kolloides Nachtblau offenbar dazu imstande.

Ich habe nun versucht, die bei der Baumwolle so erfolgreich angewendete Methode der gesonderten Untersuchung der histologischen Aufbauelemente der Faser auch auf das Wollhaar zu übertragen. Schon oben habe ich die Schwierigkeiten angedeutet, welche sich diesem Vorhaben entgegenstellen. Ich habe mich zu dem Zweck der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak nach *Nathusius* bedient, um die Wollfaser in der Kälte in ihre Elemente, im histologischen Sinne, zu zerlegen, annehmend, dass diese Behandlung chemisch wohl nur von geringem Einfluss auf die histologischen Komponenten der Wollfaser sein könne. Nach mehrwöchentlicher Einwirkung wird man die Wollfaser in eine breiige Masse zerfallen sehen, welche alle histologischen Bestandteile der Faser in scheinbar unverändertem Zustande enthält. Sowohl Epidermisschuppen als auch Rinden-, dann Markzellen sind gesondert beobachtbar. Es hat sich nun aber beim Versuch, auch in Indigo, Alizarin, Methylenblau und Kongorot gefärbte Fasern von gleichem Material entsprechend zu behandeln, gezeigt, dass diese, in konz. Ammoniak eingelegt, der macerierenden Wirkung dieses Alkalis sehr kräftigen Widerstand leisten. Während eine normale, ungefärbte Wolle in konz. Ammoniak schon nach 4—6 Wochen vollkommen in die Elemente zerfallen ist, sind nach dieser Zeit die wie oben erwähnt gefärbten Wollen noch vollkommen intakt und zeigen keine Spur von beginnendem Zerfall. Ich musste also bedauerlicherweise darauf verzichten, die isolierten, gefärbten Aufbauelemente der Wollfaser zu studieren. Der Vollständigkeit halber möge noch erwähnt sein, dass sich viele Wollen Ammoniak in der angegebenen Konzentration gegenüber oft vollkommen indifferent verhalten. Ich habe in gleicher Weise eine ungarische, sehr stark markhaltige Wolle in konzentriertem Ammoniak eingelegt und kann heute, nach mehr als 3 Monaten, noch keinen Zerfall in die Einzelzellen beobachten.

Es hat sich ferner ergeben, dass chlorierte Wolle sich in Ammoniak, bis auf wenige Reste nahezu vollkommen zu einer gelblichen Flüssigkeit auflöst.

Zunächst habe ich die Reaktion mit Methylenblau auf diesen Wollfaserkomponenten wiederholt und übereinstimmend mit den oben niedergelegten Beobachtungen feststellen können, dass es nur die Rindenzellen, dann die Markzellen sind, welche sich in dem Farbstoffe färben, während die Epidermiszellen nahezu vollkommen farblos bleiben. In derselben Weise verhält sich auch Ponceau S in schwach schwefelsaurer Lösung in der Wärme.

Auch die Färbung der zerfallenen Faser mit Baumwollrot 10B nach *Sieber* ergab vollkommene Übereinstimmung mit der merk-

würdigen Reaktion; nur die Spindelzellen der Rindenschicht färben sich rot, während die Epidermiszellen nahezu ungefärbt sind.

Ich habe weiter versucht, wie sich die isolierten Wollfaserelemente nicht allein Farbstoffen, sondern auch üblichen Wollreagentien gegenüber verhalten. Es ist bekannt, dass Wolle ein besonderes Speichervermögen für Halogene besitzt. Sichtbar wird dieses Verhalten besonders Jod¹⁾ gegenüber, von welchem die Wolle grosse Mengen aufnimmt, und sich dabei kräftig braun färbt. Die Untersuchung isolierter Teile unter dem Mikroskop in Jodlösung zeigt, dass es vor allem die spindelförmigen Zellen der Rinde sind, welche das Halogen gespeichert haben.

Ammoniakalische Fuchsinlösung, in welcher sich bekanntlich Wolle rasch rot färbt, zeigt bei der Einwirkung auf Wollfaserelemente lediglich Färbung der Rindenzellen.

Chromsäurebehandlung löst die Rindenzellen rasch, während die Epidermisschuppen scheinbar intakt bleiben.

Gegenüber Metallsalzen zeigen sich ähnliche Verhältnisse. Die Wollfaserelemente wurden in 0,5-n. Lösungen von Kupfersulfat, Aluminiumsulfat, Ferrichlorid, Kaliumbichromat während 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur eingelegt, dann ausgewaschen und in Lösungen von Salzen eingelegt, die mit den angewandten Metallsalzen charakteristisch gefärbte Niederschläge geben, also für Bichromat das Silbernitrat, wogegen der Nachweis des Aluminiumions durch Alizarin SW erbracht wurde. In allen Fällen zeigt sich, dass es wiederum die Rindenzellen sind, welche das Metalloxyd binden, während die Epidermis überhaupt keine oder eine kaum feststellbare Färbung zeigt.

Durch monatelange Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf gut gewaschene Wolle tritt, wie schon oben bemerkt, je nach der Qualität und der Provenienz der Wolle, der Zerfall in die uns bisher bekannt gewordenen histologischen Aufbauelemente der Wollfaser ein. Es geht ohne weiteres daraus hervor, dass irgendeine Substanz der Wollfaser, wie beispielsweise die Mittellamelle bei den Bastfasern, welche die Aufbauelemente miteinander verbindet, entfernt wird. Ob es sich bei der Einwirkung von Ammoniak um eine einfache Lösung einer Substanz handelt, oder ob ein leicht hydrolysierbarer Bestandteil der Wolle gespalten und so entfernt wird, soll zunächst hier nicht zur Diskussion gestellt werden. Es ist wahrscheinlich, dass das letztere der Fall ist, denn sonst wäre der Prozess der Behandlung der Wollfaser mit Ammoniak, die Wollwäsche, wie sie in der Technik ab und zu angewandt wird, ohne weitgehende Schädigung der Faser überhaupt nicht durchführbar.

¹⁾ Helv. 13, 625 (1930).

In der Tat kann man beim Eindampfen des Ammoniaks, das dazu gedient hat, die Wollfaser zum Zerfall zu bringen, eine hellbraune, amorphe, ziemlich hygroskopische Substanz gewinnen, welche folgende Eigenschaften aufweist:

In Wasser ist dieselbe unlöslich, löst sich aber in verdünntem Ammoniak in der Kälte langsam, rascher in der Wärme; in Äther und Alkohol ist die Substanz völlig unlöslich. Von der *Knecht'schen* Lanuginsäure¹⁾ unterscheidet sich der Körper durch nahezu restlos verschiedene Reaktionen. Zwar fallen basische Farbstoffe, auch saure, die Substanz als ausserordentlich feinen Niederschlag; dagegen verhält sich Kaliumbichromat völlig indifferent, ebenso Tannin, beides Substanzen, welche mit Lösungen von Lanuginsäure flockige Niederschläge ergeben. Von Formaldehyd wird die Lösung der Substanz erst getrübt, dann ausgeflockt, während Lanuginsäure von diesem Reagenz unbeeinflusst bleibt.

Bemerkenswert ist, dass diazotierte Sulfanilsäure keinerlei Rotfärbung mit der Lösung der Substanz ergibt, was darauf schliessen lässt, dass dieselbe den Tyrosinrest nicht enthält.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten dieser aus der Ammoniaklösung gewonnenen Substanz gegen Halogene. Eine kleine Menge des braunen Körpers in Wasser suspendiert und mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt gibt eine etwas trübe kolloide Lösung. Versetzt man dieselbe mit alkoholischer Jodlösung tropfenweise, so nimmt die gelöste Substanz ganz erhebliche Mengen Jod auf. Eine Gegenprobe einer gleich starken wässrigen Ammoniaklösung ohne Zusatz des Körpers gibt schon nach 2—3 Tropfen Jodlösung eine graue Ausscheidung.

In derselben Weise werden von der Substanz in grossen Mengen Chlor aus Chlorwasser aufgenommen.

Erhitzt man etwas von der Substanz mit Natriumplumbitlösung, so bleibt die Lösung gelbbraun, ein Beweis dafür, dass die Substanz keine nennenswerten Mengen Schwefel enthält.

Untersucht man das Verhalten des Körpers gegenüber der *Jaquemin'schen* Reaktion mit ammoniakalischer Fuchsinlösung, so findet man, dass der Körper sich in der farblosen Lösung sofort rot färbt.

Ergänzend wurden weiter auch die histologischen Komponenten der Wollfaser, Schuppenepithel, Rindenzellen in gleicher Weise untersucht und festgestellt, dass die Rotfärbung in der Lösung nur bei den Rindenzellen erfolgt, während die Schuppen des Epithels vollkommen farblos bleiben. *Vom Hove*²⁾ hat seinerzeit die Rotfärbung der Wolle in der *Jaquemin'schen* Lösung auf die Anwesenheit

¹⁾ *Knecht* und *Appleyard*, B. 23, 1120 (1889).

²⁾ *Mell. Textilb.* 1933, S. 301.

von adsorbierter Kohlensäure zurückgeführt. Es ist aber kaum denkbar, dass diese Kohlensäure vorzugsweise von der inneren Schicht der Wolle, der Rindenschicht, adsorbiert wird und die äussere Ephitelschicht sich ihr gegenüber refraktär verhält. Auf Grund der obigen Feststellung erscheint die *Jaquemin'sche* Reaktion neuerdings problematisch und bedarf zur Klärung noch weiterer Untersuchungen.

Ob die oben beschriebene Substanz in irgendeiner Beziehung zur *Allwörden'schen*¹⁾ Reaktion mit konz. frischem Chlorwasser steht, ist deshalb unwahrscheinlich, weil der als „Elasticum“ bezeichnete, die genannte Reaktion scheinbar bewirkende Körper, mehr den äusseren Faserschichten eigentümlich zu sein scheint und schliesslich Chlorwasser allein die Wollfaser niemals in ihre histologischen Elemente zerlegt.

Das eine hat die vorliegende Untersuchung deutlich dargetan, dass nämlich die am histologischen Aufbau der Faser beteiligten Elemente, welche bekanntlich verschiedene chemische Zusammensetzung zeigen, sich auch färberisch entschieden heterogen verhalten. Das Wollhaar als solches ist also vom färberischen, chemischen und histologischen Gesichtspunkte aus als ein heterogenes Gebilde zu bezeichnen und es erscheint daher wenig zweckmässig, solche Gemische zur Basis von Färbetheorien zu machen. Träger der Färbbarkeit sowie der Affinität zu Metalloxyden scheint nur die eine Komponente, die Rinde zu sein. In welcher Weise sich das zwar keineswegs in jeder Wolle nachzuweisende Mark in dieser Richtung verhält, ist leider noch ungenügend untersucht. Dass die Epidermis am Färbevorgang unbeteiligt ist, glaube ich im Laufe der oben erwähnten Untersuchungen nachgewiesen zu haben.

Rätselhaft erscheint unzweifelhaft die Funktion der Epidermiszellen hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Lösungen von verschiedenem physikalischen Zustand. Dass Lösungen, unter bestimmten Bedingungen, von der Epidermis der Weg zum Innern der Faser versperrt wird, erscheint nach dem an der Lösung von diazotierter Sulfanilsäure beobachteten Verhalten unzweifelhaft. Unter anderen Voraussetzungen steht wiederum die Permeabilität ausser allem Zweifel. Ganz allgemein muss bei der bekannten kräftigen Quellbarkeit der Wollfaser in Wasser die Möglichkeit der Diffusion ins Innere der Faser gegeben sein. In welcher Weise das etwas hypothetische „Elastikum“ bei all den geschilderten Vorgängen beteiligt ist, müssen weitere Untersuchungen aufzuklären suchen.

Das eine hat die vorliegende Untersuchung weiter ergeben, dass die Färbevorgänge, welche sich auf der Wolle abspielen zweifellos

¹⁾ Textile Forsch. I (1919), *Fröhlich-Spöttel-Tänzer*, Wollkunde, Berlin 1929, 324.

in hohem Masse von dem Quellungsstand der Faser abhängig sind. Es lehrt uns dies vor allem die Färbung der Wolle, beispielsweise mit Baumwollrot 10B. In der Kälte, auch bei kurzem Erhitzen, ist eine Färbung des Wollhaares kaum festzustellen; unter dem Mikroskop, das die Intensität der Färbung besonders gut zu erkennen gestattet, ist überhaupt keine Färbung zu sehen. Kocht man aber die Wolle in der Farbstofflösung, z. B. 10 Minuten lang, so wird auch unter dem Mikroskop eine kräftige Pigmentierung sichtbar, welche wie schon oben erkannt, ihren Sitz in der Rindenschicht hat. Die Epidermis ist vollkommen intakt, so dass unzweifelhaft der Farbstoff entweder die Schuppenschicht durchdrungen hat, oder sich durch Lösung einer zwischen der Epidermis und der Rindenschicht eingeschobenen „Dichtungssubstanz“¹⁾ den Weg zum Innern der Faser frei gemacht hat. Dass sich derartige Verhältnisse bei kräftiger Quellung der Faser im kochenden Färbebad einstellen können, erscheint uns durchaus wahrscheinlich, ganz besonders wenn man sich daran erinnert, dass beim heissen Färben von Wolle stets mehr oder weniger Wollsubstanz, zwar unbekannter Zusammensetzung, ins Färbebad übergeht und dort durch die Biuretreaktion nachgewiesen werden kann. Dass dieser Körper aus den die Rindenzellen zusammenhaltenden Kittsubstanz stammt, ist kaum denkbar, da dieselbe sich weder in neutralen, noch in sauren Reagentien, sondern nur in alkalischen Flüssigkeiten löst.

Riehen b/Basel, Nov. 1935.

4. Tabelle der Isomerenzahlen für die einfacheren Derivate einiger cyclischen Stammkörper

von G. Pólya.

(10. XII. 35.)

Berechnung. Die Tabelle I ist nicht durch Herumprobieren auf der Figur, sondern aus algebraischen Formeln gewonnen worden, mit deren Hilfe die Isomerenzahlen auch für andere Stammkörper und weitere Derivate mit verhältnismässig geringer Mühe berechnet werden könnten. Die Aufstellung und der Gebrauch dieser Formeln wird in einer gleichzeitig in der Zeitschrift für Kristallographie erscheinenden Publikation des Verfassers erklärt. Auf diese Publikation hinzuweisen, ist der Hauptzweck der vorliegenden Mitteilung.

¹⁾ Mell. Textilberichte 1935, 187.